

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 DEC 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 57 318.6

Anmeldetag: 5. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: Covion Organic Semiconductors GmbH,
65926 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Organisches Elektrolumineszenzelement

IPC: C 09 K 11/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brosig

Beschreibung

5 Organisches Elektrolumineszenzelement

Organische und metallorganische Verbindungen finden Einsatz als funktionelle Materialien in einer Reihe von Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können. Bei den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (aflg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios mit "organischem Display" der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Dennoch sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktberehnschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnetet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6). Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Für die Verbesserung phosphoreszierender OLEDs ist nicht nur die Entwicklung der metallorganischen Verbindungen selbst von Bedeutung, sondern vor allem auch von weiteren speziell hierfür benötigten Materialien, wie beispielsweise Matrix- oder Lochblockiermaterialien.

Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Drucktechniken aufeinander aufgebracht werden. Für phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sind diese Schichten im Einzelnen:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststofffolie);

2. Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO);
3. Lochinjektionsschicht (Hole Injection Layer = HIL); z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren;
4. Lochtransportschicht(en) (Hole Transport Layer = HTL); üblicherweise auf Basis von Triarylaminderivaten;
5. Emissionsschicht(en) (Emission Layer = EML); bei phosphoreszierenden Devices üblicherweise aus einem Matrixmaterial, z. B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP), das mit einem Phosphoreszenzfarbstoff, z. B. Tris(phenylpyridyl)-iridium (Ir(PPy)₃) oder Tris(2-benzothiophenylpyridyl)-iridium (Ir(BTP)₃), dotiert ist;
6. Lochblockierschicht (Hole Blocking Layer = HBL); üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-hydroxychinolinato)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) (BALq);
7. Elektronentransportschicht (Electron Transport Layer = ETL); meist auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxychinolinat (AlQ₃);
8. Elektroneninjektionsschicht (Electron Injection Layer = EIL, auch Isolatorschicht = ISL genannt); dünne Schicht aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF;
9. Kathode: in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit, so z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg/Ag, aber auch organisch-anorganische Hybridekathoden.

Je nach Deviceaufbau können auch mehrere dieser Schichten zusammenfallen, bzw. es muss nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein. Auch die Verwendung von dichten Isolatorschichten oder Dielektrikaschichten zwischen zwei der aktiven Schichten ist möglich.

Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen, um hochwertige Vollfarbanwendungen zu ermöglichen:

1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch zu gering, so dass bislang nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
2. Aus der kurzen Lebensdauer ergibt sich ein Folgeproblem: Gerade für Vollfarbanwendungen ist es besonders schlecht, wenn die einzelnen Farben unterschiedlich schnell altern, wie dies derzeit der Fall ist. Dies führt dazu, dass

3 es schon vor Ende der Lebensdauer (die in der Regel du
% der Anfangshelligkeit definiert ist) zu einer deutlichen Verschiebung des
Weißpunkts kommt, d. h. die Farbtreue der Darstellung im Display wird
schlechter.

5 3. Die Alterungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Spannung einher.
Dieser Effekt macht spannungsgetriebene organische Elektrolumineszenz-
vorrichtungen schwierig bzw. unmöglich. Eine straumgetriebene Ansteuerung ist
aber gerade in diesem Fall aufwändiger und teurer.

4. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden
OLEDs recht hoch und muss daher verringert werden, um die Leistungseffizienz
zu verbessern.

5. Die Effizienz, insbesondere die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W), von
phosphoreszierenden OLEDs ist zwar akzeptabel, aber auch hier sind immer
noch Verbesserungen erwünscht.

15 6. Der Aufbau der OLEDs ist durch die Vielzahl organischer Schichten komplex und
technologisch aufwändig; eine Reduktion der Schichtenzahl ist für die
Produktion wünschenswert, um die Anzahl der Produktions schritte zu verringern,
dadurch die Technologie zu vereinfachen und die Produktions sicherheit zu
erhöhen.

20 Die oben genannten Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von
OLEDs notwendig.

Bei phosphoreszierenden OLEDs wird üblicherweise eine Lochblockierschicht (HBL)
folgend auf die Emitterschicht zur Steigerung der Effizienz und Lebensdauer
verwendet. Diese Devicestrukturen werden meist nach dem Kriterium der maximalen
Effizienz optimiert. Dabei kommt häufig BCP (Bathocuproin) als
Lochblockiermaterial zum Einsatz, womit sehr gute Effizienzen erzielt werden (z. B.
D. F. O'Brien et al., *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 442), allerdings mit dem
entscheidenden Nachteil, dass die Lebensdauer der OLEDs mit BCP sehr niedrig
ist. T. Tsutsui et al. (*Japanese J. Appl. Phys.* 1999, 38, L1502) geben als Grund
hierfür die geringe Stabilität von BCP an, so dass diese Devices nicht in
hochwertigen Displays Verwendung finden können. Ein weiteres

4 Lochblockiermaterial ist Bis-(2-methyl-8-hydroxychinolinato)-(4-phenylphenolato)-
aluminium(III) (BAIQ). Damit konnten die Stabilität und die Lebensdauer der Devices
deutlich verbessert werden, allerdings mit dem Nachteil, dass die Quanteneffizienz
der Devices mit BAIQ deutlich (ca. 40 %) niedriger ist als mit BCP (T. Watanabe et
al., *Proc. SPIE* 2001, 4105, 175). Kwong et al. (*Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 162)

5 erzielten damit Lebensdauern von 10000 h bei 100 cd/m² mit
Tris(phenylpyridyl)iridium(III). Allerdings zeigte dieses Device nur eine Effizienz von
19 cd/A, was weit hinter dem Stand der Technik zurückliegt. Somit ermöglicht BAIQ
zwar gute Lebensdauer, insgesamt ist es jedoch kein zufriedenstellendes
10 Lochblockiermaterial, da die erreichte Effizienz zu niedrig ist.

Aus dieser Beschreibung geht klar hervor, dass die bislang verwendeten
Lochblockiermaterialien, wie z. B. BCP oder BAIQ, zu unbefriedigenden
Nebeneffekten führen. Es besteht also weiterhin ein Bedarf an
15 Lochblockiermaterialien, die in OLEDs zu guten Effizienzen führen, gleichzeitig aber
auch zu hohen Lebensdauern. Es wurde nun überraschend gefunden, dass 'OLEDs,
die bestimmte – im Folgenden aufgeführt – Spirofluorendervate als
Lochblockiermaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand
der Technik aufweisen. Mit diesen Lochblockiermaterialien ist es möglich,
20 gleichzeitig hohe Effizienzen und gute Lebensdauern zu erhalten, was mit
Materialien gemäß Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden,
dass mit den neuen Lochblockiermaterialien nicht notwendigerweise eine
Elektronentransportschicht verwendet werden muss, was einen technologischen
Vorteil darstellt.

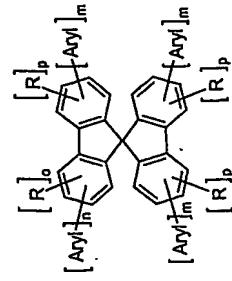
25 Die Verwendung einfacher Oligophenylen (1,3,5-Tris(4-biphenylyl)benzol und
Derivate davon) als Lochblockiermaterial in phosphoreszierenden OLEDs wurde in
der Literatur bereits beschrieben (z. B. Okumoto et al., *Chem. Mater.* 2003, 15,
699). Allerdings sind die Glasübergangstemperaturen dieser Verbindungs klasse in
30 teilweise deutlich unter 100 °C, was der Verwendung dieser Verbindungs klasse in
Displayanwendungen im Wege steht. Außerdem werden mit dieser
Devicekonfiguration keine Spitzeneffizienzen erreicht, so dass man erkennen kann,

5 dass dieses Lochblockiermaterial offensichtlich nicht für die Anwendung von qualitativ hochwertigen Devices genutzt werden kann.

In EP 00676461 wird die Verwendung von Spirofluoren-Oligophenylenderivaten und anderen Spirofluorenderivaten in der emittierenden Schicht oder in einer

5 Ladungstransport- oder -injektionsschicht in einer fluoreszierenden OLED beschrieben. Aus dieser Schrift geht jedoch nicht hervor, wie diese Verbindungen nutzbringend in phosphoreszierenden OLEDs eingesetzt werden könnten.

Gegenstand der Erfindung ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, 10 enthaltend eine Anode, eine Kathode und mindestens eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens ein Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emitter dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Emissionsschicht und die Kathode mindestens eine Lochblockierschicht eingebracht ist, die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,



(Formel 1)

15 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

20 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, N(R')₂ oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R'C=CR¹-, -C≡C-, Si(R')₂, Ge(R')₂, Sn(R')₂, -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R' ersetzt sein können, wobei mehrere Substituenten R oder R mit Aryl ein weiteres mono- oder polycyclics, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

5

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere Substituenten R¹ mit R und/oder Aryl auch ein weiteres mono- oder polycyclics, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

6 5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3 oder 4;
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;
o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;
p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;
10 mit der Maßgabe, dass die Summe n + o = 4 und die Summe m + p = 4 pro Ring ergibt, weiterhin mit der Maßgabe, dass das Lochblockiermaterial nicht identisch zum Matrixmaterial ist, und mit der weiteren Maßgabe, dass Aryl keine Diazin-, Triazin- oder Tetrazin-Gruppe enthält.

15 15 Dabei kann der Aryl-Substituent an jeder beliebigen Stelle mit dem Spirofluoren-Grundgerüst verknüpft sein.

Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen System im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur einfache aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern das auch oligo- und polycyclische Systeme und kondensierte aromatische Gruppen durch kann und in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit, wie beispielsweise sp³-hybridisierter C, O, N, etc. unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 25 9,9'-Spirofluoren, 9,9-Diarylfloren, Triarylamin, etc. als aromatische Systeme verstanden werden.

Die OLED kann noch weitere Schichten enthalten, wie zum Beispiel Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Elektroneninjektionsschicht und/oder Elektronentransportschicht. Auch eine Isolatorschicht zwischen zwei der aktiven Schichten kann sinnvoll sein. Es sei allerdings darauf verwiesen, dass nicht notwendigerweise alle diese Schichten vorhanden sein müssen. So werden weiterhin gute Ergebnisse erhalten, wenn z. B. keine Lochinjektionsschicht und/oder

30

7 keine Lochtransportschicht und/oder keine Elektronentransportschicht und/oder keine Elektroneninjektionsschicht verwendet werden. So wurde gefunden, dass erfindungsgemäß OLEDs, die eine Lochblockierschicht gemäß Formel (1) enthalten, weiterhin vergleichbar gute Effizienzen und Lebensdauern bei verringerter Betriebsspannung liefern, wenn keine Elektroneninjektions- und Elektronentransportschichten verwendet werden.

12 Bevorzugt enthält die erfindungsgemäß Lochblockierschicht mindestens 50 % Verbindungen gemäß Formel (1), besonders bevorzugt mindestens 80 %, ganz besonders bevorzugt besteht diese nur aus Verbindungen gemäß Formel (1).

15 Bevorzugt sind organische Elektolumineszenzvorrichtungen, bei denen für Verbindungen gemäß Formel (1) gilt:

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 20 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

18 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, NO₂, CN, N(R¹)₂ oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R¹ ersetzt sein können, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem

22 geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R¹ ersetzt sein können, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem

25 aufspannen können;

R¹ ist wie oben definiert;

28 n ist bei jedem Auftreten gleich 1;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

o ist bei jedem Auftreten gleich 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 3 oder 4;

31 dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten und der Substituenten R, die ungleich H sind, bevorzugt über die Position 2, bzw. auch über die Positionen 7, 2' und/oder 7'.

34 Ganz besonders bevorzugt enthalten Verbindungen gemäß Formel (1) insgesamt zwei Aryl-Substituenten, die entweder über die Positionen 2 und 7 oder über die Positionen 2 und 2' mit der Spirobifluoreneinheit verknüpft sind, oder sie enthalten insgesamt vier Aryl-Substituenten, die über die Positionen 2, 2', 7 und 7' mit der Spirobifluoreneinheit verknüpft sind.

37 Die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) ist bevorzugt > 100 °C, besonders bevorzugt > 120 °C, ganz besonders bevorzugt > 140 °C. Es hat sich gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur von Oligoarylenverbindungen, die mindestens eine Spirobifluoreneinheit enthalten, meist in diesem Bereich liegen, während die Glasübergangstemperatur einfacher Oligophenylene häufig deutlich

9 darunter liegt. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu wollen, ist dies eventuell durch den sterisch anspruchsvollen Molekülaufbau verursacht. Dies beginnt die Bevorzugung dieser Materialien gegenüber einfachen Oligophenylenen gemäß Stand der Technik.

10 Es hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse (in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer) erzielt werden, wenn die Stichdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt, bevorzugt 5 bis 30 nm.

11 Weiterhin hat sich gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse, insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und die Leistungseffizienz, erhalten werden, wenn zwischen die Lochblockierschicht und die Kathode bzw. die Elektroneninjektionsschicht keine Elektronentransportschicht eingebracht wird. Bevorzugt ist also ebenfalls eine erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtung, die keine Elektronentransportschicht enthält und in der die Lochblockierschicht direkt an die Elektronenblockierschicht oder die Kathode angrenzt. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da diesebe Devicestruktur mit BCP als Lochblockiermaterial ohne ETL deutlich kürzere Lebensdauern liefert.

12 Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele für Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgetführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen mit ähnlichen Lochblockiermaterialien herstellen.

10			
Beispiel 4		Beispiel 5	Beispiel 6
Beispiel 7		Beispiel 8	Beispiel 9
Beispiel 10		Beispiel 11	Beispiel 12
Beispiel 13		Beispiel 14	Beispiel 15
Beispiel 16		Beispiel 17	Beispiel 18
Beispiel 19		Beispiel 20	Beispiel 21

Beispiel 1		Beispiel 2	Beispiel 3
------------	--	------------	------------

11 Die Matrix für den phosphoreszierenden Emitter ist bevorzugt aus den Klassen der Carbazole, z. B. gemäß WO 00/057676, EP 01/202358 und WO 02/074015, der Ketone und Imine, z. B. gemäß DE 10317556.3, der Phosphinoxide, der Phosphinsulfide, der Phosphinselenide, der Phosphazene, der Sulfone, der Sulfoxide, z. B. gemäß DE 10330761.3, der Silane, der polypodalen Metallkomplexe, z. B. gemäß DE 10310887.4, oder der Oligophenylen basierend auf Spirofluoren, z. B. gemäß EP 676461 und WO 99/40051; besonders bevorzugt sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone.

10 Der phosphoreszierende Emitter ist bevorzugt eine Verbindung, die mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist. Besonders bevorzugt enthält der phosphoreszierende Emitter mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80, ganz besonders bevorzugt Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold und/oder Europium, z. B. gemäß WO 98/01011, US 02/0034656, US 03/0022019, WO 00/070655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 03/040257 und DE 10215010.9.

15 Bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet. Dabei werden die niedermolekularen Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck $< 10^{-5}$ mbar, bevorzugt $< 10^{-6}$ mbar, besonders bevorzugt $< 10^{-7}$ mbar aufgedampft.

20 Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Trägergasublimation beschichtet. Dabei werden die niedermolekularen Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

25 Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren, wie z. B. Flexodruck oder Offsetdruck, bevorzugt aber LTI (Light Induced Thermal Imaging, Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Thermotransferdruck) oder InkJet Druck (Tintenstrahl-Druck), beschichtet.

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, die BALq als HBL enthalten.
- 5 2. Die Lebensdauer entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen, die BCP als HBL enthalten. Dadurch erhält man Vorrichtungen, deren Lebensdauer und Effizienz vergleichbar sind mit den besten Werten gemäß Stand der Technik und in denen nicht nur eine der beiden Eigenschaften gute Ergebnisse liefert, wie dies mit BALq oder BCP der Fall ist.
- 10 3. Die Betriebsspannungen sind in erfundungsgemäßen Vorrichtungen niedriger als in Vorrichtungen gemäß Stand der Technik.
- 15 4. Der Schichtaufbau kann vereinfacht werden, weil nicht notwendigerweise eine separate Elektronentransportschicht verwendet werden muss. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP statt mit Verbindungen gemäß Formel (1) ohne separate Elektronentransportschicht deutlich schlechtere Lebensdauern und Effizienzen liefert.
- 20 5. Wenn keine separate Elektronentransportschicht verwendet wird, ergibt sich ein weiterer Vorteil: Die Betriebsspannungen sind hier wesentlich geringer; dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz erheblich. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BALq statt mit Verbindungen gemäß Formel (1) in kaum verringelter Betriebsspannung resultiert.
- 25 6. Der Produktionsaufwand wird ohne Verwendung einer separaten Elektronentransportschicht ebenfalls geringer. Dies ist ein erheblicher technologischer Vorteil im Produktionsprozess, da bei der herkömmlichen Herstellungswweise für jede organische Schicht eine separate Aufdampfeinrichtung benötigt wird.

Details zu den hier gemachten Angaben finden sich in den unten beschriebenen Beispielen.

- 30 Im vorliegenden Anmeldetext und in den folgenden Beispielen wird auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser

Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann oder
erfinderaus Zutun möglich, das entsprechende erfundungsgemäß Design auch
für andere, verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs),
organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen, organischen
Photorezeptoren oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige
weitere Anwendungen zu nennen, zu verwenden. Diese sind also auch Gegenstand
der vorliegenden Anmeldung.

Die Herstellung der OLEDs erfolgte nach einem allgemeinen Verfahren, das im
10 Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation zur
Optimierung der Effizienz bzw. der Farbe) angepasst wurde. Für die Herstellung der
erfindungsgemäß Vorrichtungen wurde als Lochblockierschicht eine Verbindung
gemäß Formel (1) verwendet und optional die Elektronentransportschicht
wegelassen. Erfindungsgemäß Elektrolumineszenzvorrichtungen können wie
15 beispielsweise in DE10330761.3 beschrieben dargestellt werden.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - unter einer
Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte
20 (2-Biphenylboronsäure, 4-Biphenylboronsäure, Trikaliumphosphat, Palladiumacetat,
Tris-*o*-tolylphosphin) wurden von Aldrich bzw. Lancaster bezogen. 2,2',7'-
Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren wurde nach WO 9842655 und 2,7-Dibrom-2',7'-di-*tert*-
butyl-9,9'-spirobifluoren wurde nach WO 2002077060 dargestellt.

25 **Beispiel 1: Synthese von 2,7-Bis(4-biphenyl-1-yl)-2',7'-di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-
bifluoren (HBM1)**

Eine entgaste Suspension aus 73.3 g (125 mmol) 2,7-Dibrom-2',7'-di-*tert*-butyl-9,9'-
spirobifluoren, 69.3 g (350 mmol) 4-Biphenylboronsäure und 111.5 g (525 mmol)
Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 700 mL Toluol, 100 mL Dioxan und
30 500 mL Wasser wurde mit 2.28 g (7.5 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin und anschließend
mit 281 mg (1.25 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Diese Suspension wurde 16 h
unter Rückfluss erhitzt. Der nach Abkühlen auf Raumtemperatur ausgefallene
Niederschlag wurde abfiltriert, in 1000 mL Dichlormethan gelöst und anschließend
über eine kurze Säule aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene
eingeengt, anschließend viermal aus je 300 mL DMF umkristallisiert und nach
20 Erreichen einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) im Hochvakuum sublimiert. Die
Ausbeute bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) betrug 52.0 g (56 mmol)
entsprechend 70.4 % der Theorie.

25 $T_g = 133^{\circ}\text{C}$.
1-H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.97 (m, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.70 (m, 2H), 7.60-7.51 (m,
12H), 7.42 (m, 6H), 7.33 (m, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.77 (s, 2H), 1.17 (s, 18H).

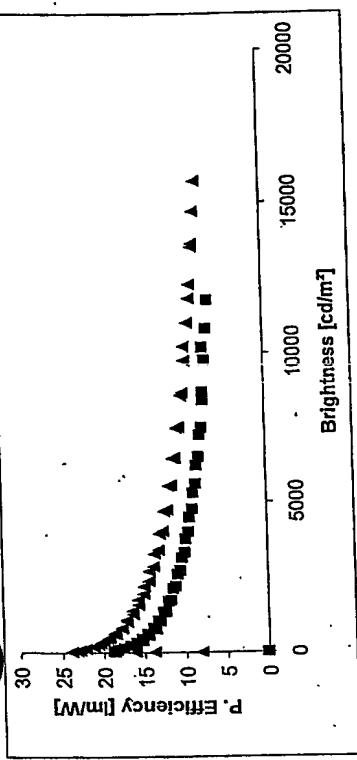
**Beispiel 2: Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakis(2-biphenyl-1-yl)spiro-9,9'-bifluoren
(HBM2)**

Eine entgaste Suspension aus 158.0 g (80 mmol) 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-
spirobifluoren, 75.1 g (379 mmol) 2-Biphenylboronsäure und 142.7 g (672 mmol)
Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 400 mL Toluol, 50 mL Dioxan und 300 mL
Wasser wurde mit 2.19 g (7.2 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin und anschließend mit
270 mg (1.2 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Diese Suspension wurde 16 h unter
Rückfluss erhitzt. Der nach Abkühlen auf Raumtemperatur ausgefallene
Niederschlag wurde abfiltriert, in 1000 mL Dichlormethan gelöst und anschließend
über eine kurze Säule aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene
eingeengt, anschließend viermal aus je 300 mL DMF umkristallisiert und nach
20 Erreichen einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) im Hochvakuum sublimiert. Die
Ausbeute bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) betrug 52.0 g (56 mmol)
entsprechend 70.4 % der Theorie.

25 $T_g = 133^{\circ}\text{C}$.
1-H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.45 (m, 4H), 7.35-7.29 (m, 16H), 7.00-6.96 (m, 20H),
6.93-6.88 (m, 4H), 6.55 (d, 4H).

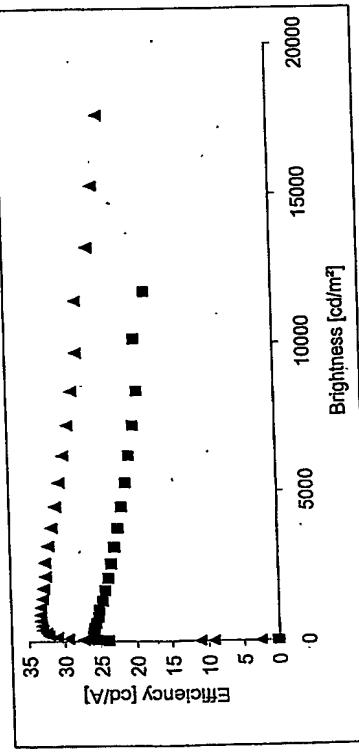
Beispiel 3: Deviceaufbau
Die folgenden Beispiele zeigen die Ergebnisse verschiedener OLEDs, sowohl mit
30 Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) wie auch mit BCP und BAq als
Vergleichsmaterialien. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien und
Schichtdicken (außer der HBLs) waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

17 Für OLEDs hergestellt mit HBM1 erhält man die **beste Effizienz** (Abb. 1 (▲)) und Tabelle 1, Beispiel 4a) von 33.3 cd/A und die **beste Leistungseffizienz** (s. Abb. 2 (▲)) und Tabelle 1, Beispiel 4a) von 23.8 lm/W. Eine ähnlich gute Effizienz von 31.6 cd/A und Leistungseffizienz von 21.7 lm/W erreicht man mit HBM2 (s. Tabelle 1, Beispiel 4b). Bei den Vergleichsbeispielen ist entweder die Effizienz (s. Abb. 1 (■)) und Tabelle 1, Beispiel 4c) und/oder die Leistungseffizienz (s. Abb. 2 (■)) und Tabelle 1, Beispiel 4c und 4d) deutlich schlechter. BAiq (Beispiel 4c) erreicht nur 27.3 cd/A bzw. 18.8 lm/W und BCP (Beispiel 4d) erreicht zwar 32.6 cd/A, aber nur eine Leistungseffizienz von 18.2 lm/W. Ein ähnlich gutes Verhalten erhält man für OLEDs ohne AIQ₃ als ETL und mit HBM2 als Lochblockierschicht, wie aus Tabelle 1, Beispiel 5 ersichtlich wird. Mit HBM2 erhält man eine Effizienz von 31.0 cd/A, mit BAiq nur 24.8 cd/A und mit BCP nur 16.7 cd/A. Die Leistungseffizienz beträgt mit HBM2 18.1 lm/W, dagegen mit BAiq nur 14.7 lm/W und mit BCP nur 8.7 lm/W.



18 Abbildung 1: Effizienzen gegen Leuchtdichte

19 Lebensdauervergleich:
 5 Tabelle 1 zeigt, dass HBM1 (Beispiel 4a), mit 910 h bei 10 mA/cm² die beste Lebensdauer aufweist, gefolgt von HBM2 mit 650 h. OLEDs ohne AIQ₃ als ETL haben alle eine kürzere Lebensdauer, wobei HBM2 (Beispiel 5a) mit 580 h am besten abschneidet. Als Lebensdauer bezeichnet man üblicherweise die Zeit, nach der nur noch 50 % der Anfangsleuchtdichte erreicht werden. Aus den gemessenen
 10 Lebensdauern lassen sich nun Lebensdauern für eine Anfangshelligkeit von 400 cd/m² berechnen. Im Falle des HBM1 (Beispiel 4a) erhält man eine Lebensdauer von über 60000 h und mit HBM2 (Beispiel 5a) über 40000 h, was deutlich über den geforderten 10000 h für Displayanwendungen liegt.



Zusammenfassend kann gesagt werden, dass phosphoreszierende OLEDs, die Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) enthalten, hohe Effizienzen bei gleichzeitig langen Lebensdauern und niedrigen Betriebsspannungen aufweisen,

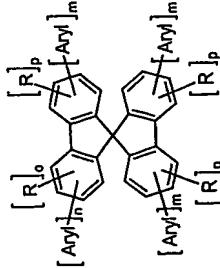
wie man leicht den Beispielen aus Tabelle 1 entnehmen kann.

Beispiel	HBL	ETL	Max. AlO _x (20 nm)	Spannung (V) bei Leistungseinheit (cd/A)	Leistungseinheit 100 cd/m ²	max. Effizienz CIE (x, y)	Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm ²
Beispiel 4a	HBM1	AlO _x (10 nm)	33.3	4.4	23.8	0.39 / 0.57	910
Beispiel 4b	HBM2	AlO _x (20 nm)	31.6	5.3	21.7	0.39 / 0.57	650
Beispiel 4c	BAl1 (10 nm)	AlO _x (20 nm)	27.3	4.6	18.8	0.39 / 0.57	510
Beispiel 4d	BAl1 (10 nm)	BCP (20 nm)	32.6	4.8	18.2	0.39 / 0.57	360
Beispiel 5a	HBM2 (10 nm)	—	31.0	5.7	18.1	0.39 / 0.57	580
Beispiel 5b	BAl1 (20 nm)	—	24.8	5.2	14.7	0.39 / 0.57	240
Beispiel 5c	BCP (20 nm)	—	—	16.7	4.8	0.39 / 0.57	80

Tabelle 1

aufspannen können;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3 oder 4;
 m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;
 5 o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;
 p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;
 mit der Maßgabe, dass die Summe $n + o = 4$ und die Summe $m + p = 4$
 ergibt, weiterhin mit der Maßgabe, dass das Lochblockiermaterial nicht
 identisch zum Matrixmaterial ist, und mit der weiteren Maßgabe, dass Aryl
 10 keine Diazin-, Triazin- oder Tetrazin-Gruppe enthält.



(Formel 1)

10 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:
 Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder
 heteroaromatisches System mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, das
 durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN,
 N(R')₂ oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder
 15 Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht
 benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂,
 Sn(R¹)₂, -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder
 mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R¹ ersetzt
 20 sein können, wobei mehrere Substituenten R bzw. R mit Aryl ein
 weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches
 Ringsystem aufspannen können;
 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein
 aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer
 25 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere
 Substituenten R¹ bzw. R¹ mit R und/oder Aryl auch ein weiteres mono-

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3 oder 4;
 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;
 5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;
 eine Elektroneninjektionsschicht und gegebenenfalls noch weitere Schichten
 10 anwesend sind.

2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch
 gekennzeichnet, dass eine Lochinjektionsschicht und/oder eine
 Lochtransportschicht und/oder eine Elektroneninjektionsschicht und/oder
 15 eine Elektronentransportschicht und gegebenenfalls noch weitere Schichten

3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1 und/oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht mindestens 50 %
 Verbindungen gemäß Formel (1) enthält.

4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 3, dadurch
 gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht nur aus Verbindungen gemäß
 Formel (1) besteht.

25 5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der
 Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass für Verbindungen gemäß
 Formel (1) gilt:
 Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder
 30 heteroaromatisches System mit 1 bis 20 aromatischen C-Atomen, das
 durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, NO₂, CN,
 N(R¹)₂ oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder

23 Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein lehre nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{R}'\text{C}=\text{CR}^1$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^1)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^1)_2$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{NR}^1-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R' ersetzt sein können, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R' ist wie unter Anspruch 1 definiert;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2 oder 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2, 3 oder 4; dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten über die Positionen 2 und/oder 4, bzw., wenn vorhanden, auch über die Positionen 5, 7, 2', 4', 5' und/oder 7'.

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass für Verbindungen gemäß Formel (1) Folgendes gilt: Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ist aufgebaut aus Phenyl und/oder Pyridingruppen, enthält insgesamt 5 bis 18 aromatische C-Atome und kann durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, NO_2 , CN oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{R}'\text{C}=\text{CR}^1$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^1)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{NR}^1-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R' ersetzt sein können, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R' ist wie unter Anspruch 1 definiert;

n ist bei jedem Auftreten gleich 1;

24

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

o ist bei jedem Auftreten gleich 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 3 oder 4;

dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten und der Substituenten R, die ungleich H sind, über die Position 2, bzw. auch über die Positionen 7, 2' und/oder 7'.

7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der

Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formel (1) insgesamt zwei Aryl-Substituenten enthalten, die entweder über die Positionen 2 und 7 oder über die Positionen 2 und 2' mit der Spirofluoreneinheit verknüpft sind, oder dass sie insgesamt vier Aryl-Substituenten enthalten, die über die Positionen 2, 2', 7 und 7' mit der Spirofluoreneinheit verknüpft sind.

8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der

Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet dass die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) > 100 °C ist.

9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der

Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet dass die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) > 140 °C ist.

10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der

Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt.

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der

Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht ohne Verwendung einer Elektronentransportschicht direkt an die Kathode bzw. die Elektroneninjektionsschicht angrenzt.

25

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1;

n ist bei jedem Auftreten gleich 1;

30

ist wie unter Anspruch 1 definiert;

n ist bei jedem Auftreten gleich 1;

25 12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einer mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial ausgewählt ist aus den Klassen der Carbazole, der Ketone und Imine, der Phosphinoxide, der Phosphinsulfide, der Phosphinselenide, der Phosphazene, der Sulfone, der Sulfoxide, der Silane, der polypodalen Metallkomplexe, oder der Oligophenylen basierend auf Spirofluoren.

5 13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emittor mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

10 14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emittor mindestens eine Element aus der Gruppe Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthält.

15 15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden.

20 16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Trägergassublimation beschichtet werden.

25 17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren beschichtet werden.

30 18. Verwendung des Designs der elektronischen Vorrichtungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 für organische Transistoren,

26 19. Integrierte Schaltungen, organische Solarzellen, organische Laserdioden oder organische Photorezeptoren.

Organisches Elektrolumineszenzelement

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung phosphoreszierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, indem in der Lochblockierschicht Materialien gemäß Formel (1) verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.